

(Translation of the first page of the Certified Copy)

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of
the following Application as filed with this office.

Date of Application: June 22, 2000
Application Number: Patent Application No. 2000-187580
Applicant: SUMITOMO METAL MINING Co., Ltd.

June 29, 2000

Commissioner
Patent Office
Takahiko Kondo (Sealed)
Issuance No.

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 6月22日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-187580

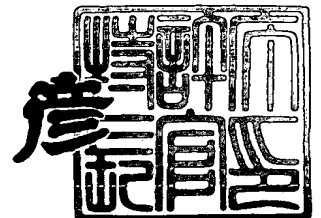
出 願 人
Applicant(s):

住友金属鉱山株式会社

2000年 6月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3054312

【書類名】 特許願

【整理番号】 S000175P

【提出日】 平成12年 6月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/32
H01B 5/14
G02B 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住友金属鉱山株式会社 中央研究所内

【氏名】 行延 雅也

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住友金属鉱山株式会社 中央研究所内

【氏名】 東福 淳司

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住友金属鉱山株式会社 中央研究所内

【氏名】 藤崎 みどり

【特許出願人】

【識別番号】 000183303

【住所又は居所】 東京都港区新橋5丁目11番3号

【氏名又は名称】 住友金属鉱山株式会社

【代表者】 福島 孝一

【代理人】

【識別番号】 100095223

【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋1丁目48番10号 25山京ビル
901号

【弁理士】

【氏名又は名称】 上田 章三

【電話番号】 03(3971)8758

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第239771号

【出願日】 平成11年 8月26日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 017455

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9108811

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明導電性基材とその製造方法およびこの透明導電性基材の製造に用いられる透明コート層形成用塗布液並びに透明導電性基材が適用された表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基板、および、この透明基板上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明 2 層膜を備える透明導電性基材において、

上記透明導電層が、平均粒径 $1 \sim 100 \text{ nm}$ の金微粒子若しくは金を 5 重量%以上含有する金含有貴金属微粒子と、メルカプト基 ($-\text{SH}$)、スルフィド基 ($-\text{S}-$)、ポリスルフィド基 ($-\text{S}_x-$ 、 $X \geq 2$) から選択された少なくとも 1 種類の官能基を含むバインダーマトリックスとを主成分としていることを特徴とする透明導電性基材。

【請求項 2】

上記金含有貴金属微粒子における金の含有量が、 $50 \sim 95$ 重量%の範囲に設定されていることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電性基材。

【請求項 3】

上記透明導電層のバインダーマトリックスが、酸化ケイ素を主成分としていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の透明導電性基材。

【請求項 4】

上記透明コート層が、酸化ケイ素を主成分としかつメルカプト基 ($-\text{SH}$)、スルフィド基 ($-\text{S}-$)、ポリスルフィド基 ($-\text{S}_x-$ 、 $X \geq 2$) から選択された少なくとも 1 種類の官能基を含んでいることを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載の透明導電性基材。

【請求項 5】

上記透明導電層の表面抵抗が、 $5 \sim 3000 \Omega/\square$ であり、かつ、可視光線波長域 ($380 \sim 780 \text{ nm}$) の 5 nm おきの各波長における上記透明基板を含まない透明 2 層膜だけの透過率の標準偏差が $0 \sim 5\%$ であることを特徴とする請求項 1、2、3 または 4 記載の透明導電性基材。

【請求項 6】

請求項 1 記載の透明導電性基材の製造方法において、

溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径 $1 \sim 100 \text{ nm}$ の金微粒子若しくは金を 5 重量%以上含有する金含有貴金属微粒子を主成分とする透明導電層形成用塗液を透明基板上に塗布し、次いでメルカプト基 ($-\text{SH}$)、スルフィド基 ($-\text{S}-$)、ポリスルフィド基 ($-\text{S}_x-$ 、 $X \geq 2$) から選択された少なくとも 1 種類の官能基を有する官能基含有化合物とバインダーおよび溶媒を主成分とする透明コート層形成用塗布液を塗布した後、加熱処理することを特徴とする透明導電性基材の製造方法。

【請求項 7】

上記バインダーが、シリカゾルを主成分とする無機バインダーであることを特徴とする請求項 6 記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項 8】

上記透明導電層形成用塗液に、透明導電層のバインダーマトリックスを構成するシリカゾルを主成分とした無機バインダーが含まれていることを特徴とする請求項 6 または 7 記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項 9】

上記金含有貴金属微粒子における金の含有量が、 $50 \sim 95$ 重量%の範囲に設定されていることを特徴とする請求項 6、7 または 8 記載の透明導電性基材の製造方法。

【請求項 10】

透明基板、および、この透明基板上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明 2 層膜を備える透明導電性基材の製造に用いられる透明コート層形成用塗布液において、

溶媒、バインダー、および、メルカプト基 ($-\text{SH}$)、スルフィド基 ($-\text{S}-$)、ポリスルフィド基 ($-\text{S}_x-$ 、 $X \geq 2$) から選択された少なくとも 1 種類の官能基を有する官能基含有化合物を主成分とし、かつ、バインダーと上記官能基含有化合物の配合割合が、バインダー 100 重量部に対し官能基含有化合物 $0.1 \sim 50$ 重量部であることを特徴とする透明コート層形成用塗布液。

【請求項 1 1】

上記バインダーが、シリカゾルを主成分とする無機バインダーであることを特徴とする請求項 1 0 記載の透明コート層形成用塗布液。

【請求項 1 2】

上記官能基含有化合物が、分子内に加水分解性アルコキシシリル基またはこの基が加水分解して生成した官能基を含有する化合物であることを特徴とする請求項 1 1 記載の透明コート層形成用塗布液。

【請求項 1 3】

装置本体とこの前面側に配置された前面板とを備える表示装置において、
上記前面板として、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の透明導電性基材がその透明 2 層膜側を外面にして組込まれていることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明基板と、この上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明 2 層膜とを備え、例えば、ブラウン管（C R T）、プラズマディスプレイパネル（P D P）、蛍光表示管（V F D）、液晶ディスプレイ（L C D）等表示装置の前面板等に利用される透明導電性基材に係り、特に、耐候性、導電性等に優れ、しかも製造コストの低減が図れる透明導電性基材の改良とその製造方法および透明導電性基材の製造に用いられる透明コート層形成用塗布液と透明導電性基材が適用された表示装置に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

現在、コンピュータディスプレイ等として用いられている陰極線管（上記ブラウン管とも称する：C R T）には、表示画面が見やすく、視覚疲労を感じさせないことの外に、C R T 表面の帯電によるほこりの付着や電撃ショックがないこと等が要求されている。更に、これ等に加えて最近では C R T から発生する低周波電磁波の人体に対する悪影響が懸念され、このような電磁波が外部に漏洩しないことが望まれている。

【 0 0 0 3 】

また、最近、壁掛けテレビ等に用いられているプラズマディスプレイパネル（PDP）においても、CRTと同様に上記帯電や漏洩電磁波の問題が指摘されている。

【 0 0 0 4 】

このような漏洩電磁波に対し、例えば、ディスプレイの前面板に透明導電層を形成することにより防止することが可能である。

【 0 0 0 5 】

上記漏洩電磁波に対する上記防止方法は、近年、帯電防止のために取られてきた対策と原理的には同一である。しかし、上記透明導電層は、帯電防止用に形成されていた導電層（表面抵抗で $10^8 \sim 10^{10} \Omega/\square$ 程度）よりもはるかに高い導電性が求められている。

【 0 0 0 6 】

すなわち、漏洩電磁波防止（電界シールド）用として、CRTにおいては、少なくとも $10^6 \Omega/\square$ 以下、好ましくは $5 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下、さらに好ましくは $10^3 \Omega/\square$ 以下である低抵抗の透明導電層を形成する必要があり、また、PDPにおいては、例えば $10 \Omega/\square$ 以下が要求されている。

【 0 0 0 7 】

そして、上記電界シールドに対処するため、これまでにいくつかの提案がなされており、例えば、CRTにおいては、

（１）インジウム錫酸化物（ITO）等の導電性酸化物微粒子や金属微粒子を溶媒中に分散した透明導電層形成用塗液を、CRTの前面ガラス（前面板）に塗布・乾燥後、 200°C 程度の温度で焼成して上記透明導電層を形成する方法。

（２）塩化錫の高温化学気相成長法（CVD）により、前面ガラス（前面板）に透明導電酸化錫膜（ネサ膜）を形成する方法。

（３）インジウム錫酸化物、酸窒化チタン等のスパッタリング法により前面ガラス（前面板）に透明導電膜を形成する方法。

等の方法が提案されており、

また、PDPにおいては、

(4) PDPにおける前面板の装置本体側に金属製または金属コート繊維製の導電性メッシュを設けて導電膜を形成する方法。

(5) 銀等の金属のスパッタリング法により上記前面板に透明導電膜を形成する方法。

等の方法が提案されている。

【0008】

しかし、PDPにおける(4)の方法は、導電性メッシュを用いるため表面抵抗は低いが透過率も低く、かつ、モアレが発生する問題と導電膜形成の工程が煩雑でコスト高になる問題を有している。

【0009】

これに対し、CRTにおける(1)に示された方法は、(2)(3)(5)に示されたCVD法やスパッタ法等で透明導電膜を形成する方法に較べてはるかに簡便でありかつ製造コストも低いため、透明導電層形成用塗液を用いる(1)の方法は上記CRTに限らずPDPにおいても極めて有利な方法である。

【0010】

但し、(1)に示された方法において透明導電層形成用塗液として、インジウム錫酸化物(ITO)等の導電性酸化物微粒子が適用された場合、得られる膜の表面抵抗が $10^4 \sim 10^6 \Omega/\square$ と高く、漏洩電界を遮蔽するには充分でなかった。

【0011】

一方、金属微粒子が適用された透明導電層形成用塗液では、ITOを用いた塗液に比べ、若干、膜の透過率が低くなるものの、 $10^2 \sim 10^3 \Omega/\square$ という低抵抗膜が得られるため、今後、有望な方法であると思われる。

【0012】

そして、上記透明導電層形成用塗液に適用される金属微粒子としては、特開平8-77832号公報や特開平9-55175号公報等のように空気中で酸化され難い、銀、金、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属に限られている。これは、貴金属以外の金属微粒子、例えば、鉄、ニッケル、コバルト等が適用された場合、大気雰囲気下でこれ等金属微粒子の表面に酸化物皮膜が必ず形成されてしまい透明導電層として良好な導電性が得られなくなるからである。

【 0 0 1 3 】

尚、上述した銀、金、白金、ロジウム、パラジウムなどの比抵抗を比較した場合、白金、ロジウム、パラジウムの比抵抗は、それぞれ 10.6 、 5.1 、 $10.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ で、銀、金の 1.62 、 $2.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ に比べて高く、表面抵抗の低い透明導電層を形成するには銀微粒子や金微粒子を適用した方が有利なため、上記金属微粒子として銀微粒子や金微粒子等が主に利用されている。

【 0 0 1 4 】

但し、銀微粒子を適用した場合、硫化、酸化や食塩水、紫外線等による劣化が激しく耐候性に問題があるため、上記銀微粒子に代わって、最近、銀微粒子表面を金等でコーティングした金コート銀微粒子や金と金以外の複数の貴金属(例えば銀)から成る合金微粒子等の金含有貴金属微粒子も提案されている。

【 0 0 1 5 】

また、一方では表示画面を見易くするために、例えば C R T においては前面板表面に防眩処理を施して画面の反射を抑えることも行われている。この防眩処理は、微細な凹凸を設けて表面の拡散反射を増加させる方法によってもなされるが、この方法を用いた場合、解像度が低下して画質が落ちるためあまり好ましい方法とはいえない。従って、むしろ反射光が入射光に対して破壊的干渉を生ずるように、透明皮膜の屈折率と膜厚とを制御する干渉法によって防眩処理を行うことが好ましい。このような干渉法により低反射効果を得るため、一般的には高屈折率膜と低屈折率膜の光学的膜厚をそれぞれ $1/4\lambda$ と $1/4\lambda$ 、あるいは $1/2\lambda$ と $1/4\lambda$ に設定した二層構造膜が採用されており、前述のインジウム錫酸化物 (I T O) 微粒子からなる膜もこの種の高屈折率膜として用いられている。

【 0 0 1 6 】

尚、金属においては、光学定数 ($n - i k$, n : 屈折率, $i^2 = -1$, k : 消衰係数) のうち、 n の値は小さいが k の値が I T O 等と比べ極端に大きいため、金属微粒子からなる透明導電層を用いた場合でも、I T O (高屈折率膜) と同様に、二層構造膜で光の干渉による反射防止効果が得られる。

【 0 0 1 7 】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、金は化学的に不活性な性質を有しているため、金属微粒子として上記金微粒子あるいは金含有貴金属微粒子が適用された透明導電層形成用塗液にて形成された透明導電層においては、これ等金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子と酸化ケイ素等バインダーマトリックス間の結合を強くすることが困難なことから、膜の強度や耐候性が十分でない問題を有していた。

【 0 0 1 8 】

本発明はこの様な問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、膜の強度や耐候性、導電性等に優れ、しかも製造コストの低減が図れる透明導電性基材とその製造方法および透明導電性基材の製造に用いられる透明コート層形成用塗布液と透明導電性基材が適用された表示装置を提供することにある。

【 0 0 1 9 】

【課題を解決するための手段】

すなわち、請求項 1 に係る発明は、

透明基板、および、この透明基板上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明 2 層膜を備える透明導電性基材を前提とし、

上記透明導電層が、平均粒径 1 ～ 1 0 0 n m の金微粒子若しくは金を 5 重量%以上含有する金含有貴金属微粒子と、メルカプト基 (- S H) 、スルフィド基 (- S -) 、ポリスルフィド基 (- S x - 、 X ≥ 2) から選択された少なくとも 1 種類の官能基を含むバインダーマトリックスとを主成分としていることを特徴とするものである。

【 0 0 2 0 】

また、請求項 2 に係る発明は、

請求項 1 記載の発明に係る透明導電性基材を前提とし、

上記金含有貴金属微粒子における金の含有量が、 5 0 ～ 9 5 重量%の範囲に設定されていることを特徴とし、

請求項 3 に係る発明は、

請求項 1 または 2 記載の発明に係る透明導電性基材を前提とし、

上記透明導電層のバインダーマトリックスが、酸化ケイ素を主成分としていることを特徴とするものである。

【 0 0 2 1 】

また、請求項 4 に係る発明は、

請求項 1、2 または 3 記載の発明に係る透明導電性基材を前提とし、

上記透明コート層が、酸化ケイ素を主成分としかつメルカプト基 ($-SH$)、スルフィド基 ($-S-$)、ポリスルフィド基 ($-S_x-$ 、 $X \geq 2$) から選択された少なくとも 1 種類の官能基を含んでいることを特徴とし、

請求項 5 に係る発明は、

請求項 1、2、3 または 4 記載の発明に係る透明導電性基材を前提とし、

上記透明導電層の表面抵抗が、 $5 \sim 3000 \Omega/\square$ であり、かつ、可視光線波長域 ($380 \sim 780 \text{ nm}$) の 5 nm おきの各波長における上記透明基板を含まない透明 2 層膜だけの透過率の標準偏差が $0 \sim 5\%$ であることを特徴とするものである。

【 0 0 2 2 】

次に、請求項 6～9 に係る発明は本発明に係る透明導電性基材の製造方法を特定した発明に関する。

【 0 0 2 3 】

すなわち、請求項 6 に係る発明は、

請求項 1 記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、

溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径 $1 \sim 100 \text{ nm}$ の金微粒子若しくは金を 5 重量%以上含有する金含有貴金属微粒子を主成分とする透明導電層形成用塗液を上記透明基板上に塗布し、次いでメルカプト基 ($-SH$)、スルフィド基 ($-S-$)、ポリスルフィド基 ($-S_x-$ 、 $X \geq 2$) から選択された少なくとも 1 種類の官能基を有する官能基含有化合物とバインダーおよび溶媒を主成分とする透明コート層形成用塗布液を塗布した後、加熱処理することを特徴とするものである。

【 0 0 2 4 】

また、請求項 7 に係る発明は、

請求項 6 記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、

上記バインダーが、シリカゾルを主成分とした無機バインダーであることを特徴とし、

請求項 8 に係る発明は、

請求項 6 または 7 記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、

上記透明導電層形成用塗液に、透明導電層のバインダーマトリックスを構成するシリカゾルを主成分とした無機バインダーが含まれていることを特徴とし、

請求項 9 に係る発明は、

請求項 6、7 または 8 記載の透明導電性基材の製造方法を前提とし、

上記金含有貴金属微粒子における金の含有量が、50～95重量%の範囲に設定されていることを特徴とするものである。

【 0 0 2 5 】

次に、請求項 10～12 に係る発明は、上記透明導電性基材の製造に適用される透明コート層形成用塗布液に関する。

【 0 0 2 6 】

すなわち、請求項 10 に係る発明は、

透明基板、および、この透明基板上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明 2 層膜を備える透明導電性基材の製造に用いられる透明コート層形成用塗布液を前提とし、

溶媒、バインダー、および、メルカプト基 ($-SH$)、スルフィド基 ($-S-$)、ポリスルフィド基 ($-S_x-$ 、 $X \geq 2$) から選択された少なくとも 1 種類の官能基を有する官能基含有化合物を主成分とし、かつ、バインダーと上記官能基含有化合物の配合割合が、バインダー 100 重量部に対し官能基含有化合物 0.1～50 重量部であることを特徴とし、

請求項 11 に係る発明は、

請求項 10 記載の透明コート層形成用塗布液を前提とし、

上記バインダーが、シリカゾルを主成分とした無機バインダーであることを特徴とする。

【 0 0 2 7 】

また、請求項 12 に係る発明は、

請求項 11 記載の透明コート層形成用塗布液を前提とし、

上記官能基含有化合物が、分子内に加水分解性アルコキシシリル基またはこの

基が加水分解して生成した官能基を含有する化合物であることを特徴とする。

【 0 0 2 8 】

次に、請求項 1 3 に係る発明は、

装置本体とこの前面側に配置された前面板とを備える表示装置を前提とし、

上記前面板として、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の透明導電性基材がその透明 2 層膜側を外面にして組込まれていることを特徴とするものである。

【 0 0 2 9 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【 0 0 3 0 】

金は化学的に安定で、耐候性、耐薬品性、耐酸化性等に優れており、更に、比抵抗が、銀、銅に次いで低いため、上記透明導電層の金属微粒子として金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子を用いれば、良好な導電性と高い化学的安定性を両立できる。

【 0 0 3 1 】

しかし、金は化学的に不活性な性質を有しているため、上記金属微粒子として金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子を適用した透明導電層においては、シリカ等のバインダーマトリックスと金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子間の結合が非常に弱く、そのため膜の強度や耐候性が低下するという問題が生じる。

【 0 0 3 2 】

そこで、本発明はメルカプト基 ($-SH$)、スルフィド基 ($-S-$)、ポリスルフィド基 ($-S_x-$ 、 $X \geq 2$) 等の官能基が金と比較的強固な結合を形成することに着目し、透明導電層のバインダーマトリックスに上記官能基を含むバインダーマトリックスを適用することにより上述した問題の解決を図っている。

【 0 0 3 3 】

すなわち、透明導電層にメルカプト基 ($-SH$)、スルフィド基 ($-S-$)、ポリスルフィド基 ($-S_x-$ 、 $X \geq 2$) から選択された少なくとも 1 種類の官能基を含むバインダーマトリックスを用いることにより、金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子とこれらの官能基が結合して、金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子とバ

インダーマトリックスにおける界面の結合が強固になるため、膜強度、耐候性等を著しく改善させることが可能となる。

【0034】

ここで、上記官能基を含むバインダーマトリックスは、メルカプト基 ($-SH$)、スルフィド基 ($-S-$)、ポリスルフィド基 ($-S_x-$ 、 $X \geq 2$) から選択された少なくとも 1 種類の官能基を有する官能基含有化合物 [例えば、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-(2-アセトキシエチルチオプロピル)ジメトキシメチルシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、チオジグリコール酸等] と樹脂バインダー若しくは無機バインダーを適用し、かつ、これ等バインダーを固化させて得られるもので、上記官能基含有化合物と樹脂バインダー若しくは無機バインダーが結合してバインダーマトリックスの構成成分として上記官能基が含まれる態様と、上記官能基含有化合物と樹脂バインダー若しくは無機バインダーとが結合せず上記バインダーマトリックス内に官能基含有化合物が混在して上記官能基がバインダーマトリックスに含まれる態様とが存在する。そして、強度的には前者の態様が好ましい。

【0035】

すなわち、バインダーにシリカゾルを用いた場合、官能基含有化合物が分子内にメルカプト基 ($-SH$)、スルフィド基 ($-S-$)、ポリスルフィド基 ($-S_x-$ 、 $X \geq 2$) 等の上記官能基に加えて、加水分解性アルコキシシリル基またはアルコキシシリル基が加水分解して生成した官能基 $[-SiR^1_X(OR^2)_Y]$ 、 R^1 、 R^2 は C_nH_{2n+1} 、 $n = 0 \sim 4$ 、 $X = 0 \sim 2$ 、 $Y = 3 - X$ を含有しているとその官能基がシリカと強力に結合 (すなわち、上記官能基含有化合物とバインダーとが結合) し、金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子とシリカバインダーマトリックスにおける界面の結合が強固になるため、強度的に好ましい。

【0036】

例えば、金-銀 2 成分系微粒子 (すなわち金含有貴金属微粒子) と酸化ケイ素のバインダーマトリックスからなる透明導電層 (以下に述べる比較例 1 参照) を屋外に放置すると、雨水や太陽光中の紫外線により 1~2 ヶ月で劣化が起き、透

明導電膜の表面抵抗の著しい上昇が生じるが、メルカプト基（SH基）とトリメトキシシリル基 $[-Si(OCH_3)_3]$ [実際には、透明コート層形成用塗布液中で加水分解された官能基 $[-Si(OH)_3]$ が生じている。] を含む酸化ケイ素のバインダーマトリックスが適用された透明導電層（以下に述べる実施例 1 参照）の場合には、3ヶ月以上の屋外放置でも導電層は全く変化せず、優れた耐候性を示す。また、表 3 に示すように膜強度についても、メルカプト基（SH基）とトリメトキシシリル基 $[-Si(OCH_3)_3]$ を含む酸化ケイ素のバインダーマトリックスが適用された透明導電層は、上記官能基を含まない酸化ケイ素のバインダーマトリックスが適用された透明導電層よりも優れている。

【 0 0 3 7 】

ここで、上記バインダーマトリックスにおけるメルカプト基（-SH）、スルフィド基（-S-）、ポリスルフィド基（-S_x-、 $X \geq 2$ ）から選択された少なくとも 1 種類の官能基を有する官能基含有化合物の配合割合は、バインダー 100 重量部に対し官能基含有化合物 0.1～50 重量部がよく、好ましくは 0.5～15 重量部がよい。官能基含有化合物が 0.1 重量部未満であると上記官能基の効果が十分でなく、50 重量部を超えるとバインダーマトリックス自体の強度が低下する場合があるからである。尚、この要件は、樹脂バインダーを用いた場合と無機バインダーを用いた場合とで同一である。

【 0 0 3 8 】

次に、本発明における金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子は、その平均粒径が 1～100 nm であることを要する（請求項 1）。1 nm 未満の場合、この微粒子の製造は困難であり、更に、塗液中で凝集しやすく実用的でない。また、100 nm を超えると、形成された透明導電層の可視光線透過率が低くなり過ぎてしまい、仮に、膜厚を薄く設定して可視光線透過率を高くした場合でも、表面抵抗が高くなり過ぎてしまい実用的ではないからである。

【 0 0 3 9 】

尚、ここで言う平均粒径とは、透過電子顕微鏡（TEM）で観察される微粒子の平均粒径を示している。

【 0 0 4 0 】

また、上記金含有貴金属微粒子において金の含有量については5重量%以上、好ましくは5～95重量%の範囲に設定するとよく、より好ましくは50～95重量%の範囲に設定する（請求項2）とよい。金の含有量が5重量%未満だと、金の効果が弱まって耐候性が悪くなる場合があり、逆に、95重量%を超えるとコスト的に難があるからである。

【0041】

次に、金属微粒子として金含有貴金属微粒子が適用された本発明の金含有貴金属微粒子を含む塗液は、例えば以下の方法でこれを製造することができる。

【0042】

すなわち、既知の方法〔例えば、Carey-Lea法、Am.J.Sci., 37, 47(1889)、Am.J.Sci., 38(1889)〕により銀微粒子のコロイド分散液を調製した後、この分散液にヒドラジン等の還元剤と金酸塩の溶液を加えることにより銀微粒子に対し金のコーティングを行い、金含有貴金属微粒子分散液を得ることができる。尚、必要により、上記金コーティング工程で、銀微粒子のコロイド分散液、金酸塩溶液の一方、又は双方に少量の分散剤を加えてもよい。

【0043】

この後、透析、電気透析、イオン交換、限外ろ過等の方法で、分散液内の電解質濃度を下げることが好ましい。これは、電解質濃度を下げないとコロイドは電解質で一般に凝集してしまうからであり、この現象は、Schulze-Hardy則としても知られている。

【0044】

そして、最終的には、得られた金含有貴金属微粒子分散液からの濃縮脱水、有機溶剤等の添加による成分調整（微粒子濃度、水分濃度等）等がなされ、金含有貴金属微粒子を含んだ塗液が調製される。

【0045】

このように本発明に係る透明導電性基材は、ガラス基板、プラスチック基板等の透明基板、および、平均粒径1～100nmの金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子とメルカプト基（-SH）、スルフィド基（-S-）、ポリスルフィド基（-S_x-、X≧2）から選択された少なくとも1種類の官能基を含むバインダー

マトリックスとを主成分とし上記透明基板上に形成された透明導電層の下層と、この透明導電層上に形成された透明コート層の上層とでその主要部が構成されている。

【 0 0 4 6 】

そして、透明基板上に上記透明導電層の下層と透明コート層の上層とで構成される透明 2 層膜を形成するには以下の方法でこれを行うことができる。例えば、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径 $1 \sim 100 \text{ nm}$ の金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子を主成分とする塗液を、ガラス基板、プラスチック基板等の透明基板（この透明基板は、例えば上述した CRT や PDP の前面板を構成している）上に、スプレーコート、スピンコート、ワイヤーバーコート、ドクターブレードコート等の手法にて塗布し、必要に応じて乾燥した後、メルカプト基（ $-\text{SH}$ ）、スルフィド基（ $-\text{S}-$ ）、ポリスルフィド基（ $-\text{S}_x-$ 、 $x \geq 2$ ）から選択された少なくとも 1 種類の官能基を有する官能基含有化合物とシリカゾル等のバインダーおよび溶媒を主成分とする透明コート層形成用塗布液を上記した手法によりオーバーコートする。

【 0 0 4 7 】

次に、オーバーコートした後、例えば $50 \sim 250^\circ\text{C}$ 程度の温度で加熱処理を施しオーバーコートした透明コート層形成用塗布液の硬化を行って上記透明 2 層膜を形成する（請求項 6）。

【 0 0 4 8 】

ここで、メルカプト基（ $-\text{SH}$ ）、スルフィド基（ $-\text{S}-$ ）、ポリスルフィド基（ $-\text{S}_x-$ 、 $x \geq 2$ ）から選択された少なくとも 1 種類の官能基を有する官能基含有化合物とシリカゾルおよび溶媒を主成分とする透明コート層形成用塗布液を上記した手法によりオーバーコートした際、予め金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子を主成分とする塗液により形成された金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子層の間隙に、オーバーコートした上記シリカゾル液〔シリカゾル液は上記加熱処理により酸化ケイ素を主成分としかつメルカプト基（ $-\text{SH}$ ）、スルフィド基（ $-\text{S}-$ ）、ポリスルフィド基（ $-\text{S}_x-$ 、 $x \geq 2$ ）から選択された少なくとも 1 種類の官能基を含んだバインダーマトリックスとなる〕がしみ込み、最終的にバ

インダーマトリックスが基板および金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子と強固に結合することで、導電性の向上、膜強度の向上、耐候性の一層の向上が同時に達成される。

【 0 0 4 9 】

また、酸化ケイ素を主成分としかつメルカプト基 ($-SH$)、スルフィド基 ($-S-$)、ポリスルフィド基 ($-S_x-$ 、 $X \geq 2$) から選択された少なくとも 1 種類の官能基を含むバインダーマトリックス中に上記金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子が分散された透明導電層の光学定数 ($n - i k$) において、屈折率 n はさほど大きくないが消衰係数 k が大きいので、上記透明導電層と透明コート層とで構成された透明 2 層膜構造により透明 2 層膜の反射率を大幅に低下させることができる。

【 0 0 5 0 】

更に、上記透明 2 層膜の透過光線プロファイルについても、例えば、可視光線波長域 ($380 \sim 780 \text{ nm}$) の 5 nm おきの各波長での透明基板を含まない透明 2 層膜だけの透過率についてその標準偏差は $1 \sim 2 \%$ 程度の小さな値となり、非常にフラットな透過プロファイル (図 2 参照) が得られている (請求項 5)。

【 0 0 5 1 】

尚、上記透明 2 層膜の反射、透過特性については、酸化ケイ素を主成分としかつメルカプト基 ($-SH$)、スルフィド基 ($-S-$)、ポリスルフィド基 ($-S_x-$ 、 $X \geq 2$) 等の官能基を含まないバインダーマトリックスが適用された場合でも、上記官能基を含んだ場合と同様の優れた特性を示している。この理由については、メルカプト基 ($-SH$)、スルフィド基 ($-S-$)、ポリスルフィド基 ($-S_x-$ 、 $X \geq 2$) 等の官能基が、酸化ケイ素を主成分とするバインダーマトリックスへ導入されても、バインダーマトリックスの光学定数がほとんど変化しないためと考えられる。

【 0 0 5 2 】

ここで、官能基含有化合物を含み透明コート層形成用塗布液に適用されるシリカゾルとしては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-(2-アセトキシエチルチオプロピル)

ジメトキシメチルシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルファン等の官能基含有シリコン化合物（官能基含有化合物）とオルトアルキルシリケートに水や酸触媒を加えて加水分解しかつ脱水縮重合を進ませた重合体、あるいは、既に4～5量体まで重合を進ませた市販のアルキルシリケート溶液に水や酸触媒を加えてさらに加水分解と脱水縮重合を進行させた重合体（シリカゾル）に上記官能基含有シリコン化合物等を添加したもの等が利用できる。

【0053】

尚、上記官能基含有シリコン化合物のアルコキシシリル基部分は、シリカゾルに添加されると数時間～数日以内に加水分解されるが、上記透明コート層形成用塗布液はこの加水分解後に用いることが好ましい。また、脱水縮重合が進行すると、溶液粘度が上昇して最終的には固化してしまうので、脱水縮重合の度合いについては、ガラス基板やプラスチック基板等の透明基板上に塗布可能な上限粘度以下のところに調製する。ただし、脱水縮重合の度合いはそれ以下のレベルであれば特に指定されない。

【0054】

そして、メルカプト基（ $-SH$ ）、スルフィド基（ $-S-$ ）、ポリスルフィド基（ $-S_x-$ 、 $X \geq 2$ ）から選択された少なくとも1種類の官能基を有する官能基含有化合物が含まれたアルキルシリケート加水分解重合体は、透明2層膜の加熱焼成時に脱水縮重合反応がほぼ完結して、硬いシリケート膜〔酸化ケイ素を主成分とし、かつ、メルカプト基（ $-SH$ ）、スルフィド基（ $-S-$ ）、ポリスルフィド基（ $-S_x-$ 、 $X \geq 2$ ）から選択された少なくとも1種類の官能基を含んでいる膜〕になる。

【0055】

尚、上記メルカプト基（ $-SH$ ）、スルフィド基（ $-S-$ ）、ポリスルフィド基（ $-S_x-$ 、 $X \geq 2$ ）から選択された少なくとも1種類の官能基を有する官能基含有化合物が含まれたシリカゾルに、弗化マグネシウム微粒子、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル等を加え、透明コート層の屈折率を調節して透明2層膜の反射率を変えることも可能である。

【0056】

また、上記透明導電層の形成工程において、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径 1 ～ 1 0 0 n m の金含有貴金属微粒子に加え、バインダーマトリックスを構成する無機バインダー成分としてのシリカゾル液を配合した塗液を用いてもよい（請求項 7）。

【 0 0 5 7 】

この場合も、シリカゾル液が含まれる塗液を塗布し、必要に応じて乾燥させた後に透明コート層形成用塗布液を上記した手法によりオーバーコートすることで、同様の透明 2 層膜が得られる。

【 0 0 5 8 】

更に、上記透明導電層の形成工程において、溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径 1 ～ 1 0 0 n m の金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子に加え、高分子樹脂を配合した塗液を用いてもよい。高分子樹脂を添加すると、透明導電層形成用塗液中の金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子が安定化され、透明導電層形成用塗液のポットライフを延長させることが可能となる。但し、得られる透明導電膜の強度、耐候性が若干悪くなる傾向がある。

【 0 0 5 9 】

以上説明したように、本発明に係る透明導電性基材は、従来よりも優れた膜強度と耐候性を有し、かつ、優れた反射防止効果と透過光線プロファイルおよび高い電界シールド効果を有するため、例えば、ブラウン管（C R T）、プラズマディスプレイパネル（P D P）、蛍光表示管（V F D）、フィールドエミッションディスプレイ（F E D）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（E L D）、液晶ディスプレイ（L C D）等表示装置における前面板等に用いることができる。

【 0 0 6 0 】

【実施例】

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、本文中の「%」は、透過率、反射率、ヘーズ値の（%）を除いて「重量%」を示し、また「部」は「重量部」を示している。

【 0 0 6 1 】

〔実施例 1〕

前述のCarey-Lea法により銀微粒子のコロイド分散液を調製した。具体的には、9%硝酸銀水溶液 33 g に、23%硫酸鉄(II)水溶液 39 g と 37.5%クエン酸ナトリウム水溶液 48 g の混合液を加えた後、沈降物をろ過・洗浄した後、純水を加えて、銀微粒子のコロイド分散液 (Ag : 0.15%) を調製した。

【0062】

この銀微粒子のコロイド分散液 60 g に、ヒドラジン 1 水和物 ($N_2H_4 \cdot H_2O$) の 1% 水溶液 8.0 g、金酸カリウム [$KAu(OH)_4$] 水溶液 (Au : 0.075%) 480 g と 1% 高分子分散剤水溶液 0.2 g の混合液を攪拌しながら加え、金含有貴金属微粒子のコロイド分散液を得た。

【0063】

この金含有貴金属微粒子のコロイド分散液をイオン交換樹脂 (三菱化学社製 商品名ダイヤイオン SK1B, SA20AP) で脱塩した後、限外ろ過により濃縮した液に、エタノール (EA)、ジアセトンアルコール (DAA) を加え、透明導電層形成用塗液 (Ag : 0.08%、Au : 0.32%、水 : 10.7%、EA : 83.9%、DAA : 5.0%) を得た。

【0064】

得られた透明導電層形成用塗液を透過電子顕微鏡で観察した結果、金含有貴金属微粒子の平均粒径は、5.8 nm であった。

【0065】

次に、この透明導電層形成用塗液を、35℃に加熱されたガラス基板 (厚さ 3 mm のソーダライムガラス) 上に、スピンコート (150 rpm, 120 秒間) した後、続けて、以下に述べる透明コート層形成用塗布液をスピンコート (150 rpm, 60 秒間) し、さらに、180℃、20 分間硬化させて、金含有貴金属微粒子とメルカプト基を含んだ酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分としかつメルカプト基を含有するシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 1 に係る透明導電性基材を得た。

【0066】

ここで、上記透明コート層形成用塗布液は、メチルシリケート51（コルコート社製商品名）を17.4部、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン3.6部、エタノール56.3部、1%硝酸水溶液7.9部、純水14.7部を用いて、 SiO_2 （酸化ケイ素）固形分濃度が10%で、重量平均分子量が2070のものを調製し、最終的に、 SiO_2 固形分濃度が0.8%となるようにイソプロピルアルコール（IPA）とn-ブタノール（NBA）の混合物（IPA/NBA=3/1）により希釈して得ている。

【0067】

そして、上記ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性（表面抵抗、透過率、透過率の標準偏差、ヘーズ値、ボトム反射率/ボトム波長）を以下の表1に示す。

【0068】

尚、上記ボトム反射率とは透明導電性基材の反射プロファイルにおいて極小の反射率をいい、ボトム波長とは反射率が極小における波長を意味している。

【0069】

また、製造された実施例1に係る透明導電性基材の反射プロファイルを図1に、また、基板ごと測定した透過プロファイルを図2に合わせて示す。

【0070】

また、表1において可視光線波長域（380～780nm）の5nmおきの各波長における透明基板（ガラス基板）を含まない透明2層膜だけの透過率は、以下の様にして求められている。すなわち、

透明基板を含まない透明2層膜だけの透過率（%）

$$= [(\text{透明基板ごと測定した透過率}) / (\text{透明基板の透過率})] \times 100$$

ここで、本明細書においては、特に言及しない限り、透過率としては、透明基板を含まない透明2層膜だけの透過率の値を用いている。

【0071】

また、透明2層膜の表面抵抗は、三菱化学（株）製の表面抵抗計ロレスタAP（MCP-T400）を用い測定した。

【0072】

ヘイズ値と可視光線透過率は、村上色彩技術研究所製ヘイズメーター（HR-200）を用いて測定した。

【0073】

反射率、および反射・透過プロファイルは、日立製作所（株）製分光光度計（U-4000）を用いて測定した。また、金含有貴金属微粒子の粒径は日本電子製の透過電子顕微鏡で評価している。

【0074】

〔実施例2〕

実施例1で、透明コート層形成用塗布液の調製時に、メチルシリケート51（コルコート社製商品名）を19.0部、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン1.0部、エタノール57.4部、1%硝酸水溶液7.9部、純水14.7部を用い、重量平均分子量が2460で官能基含有化合物を含むシリカゾル液を得た以外は、実施例1と同様に行い、金含有貴金属微粒子とメルカプト基を含んだ酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分としかつメルカプト基を含有するシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち実施例2に係る透明導電性基材を得た。ガラス基板上に形成された透明2層膜の膜特性を以下の表1に示す。

【0075】

〔実施例3〕

実施例1の透明導電層形成用塗液製造時の溶剤希釈工程で以下に述べるシリカゾル液を加え、シリカバインダー入り透明導電層形成用塗液（Ag：0.08%、Au：0.32%、 SiO_2 ：0.02%、水：10.7%、EA：83.8%、DAA：5.0%）を用いた以外は、実施例1と同様に行い、金含有貴金属微粒子とメルカプト基を含んだ酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分としかつメルカプト基を含有するシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明2層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例3に係る透明導電性基材を得た。

【0076】

上記シリカゾル液は、メチルシリケート51（コルコート社製商品名）を19

． 6 部、エタノール 5 7． 8 部、 1 % 硝酸水溶液 7． 9 部、純水 1 4． 7 部を用いて、 SiO_2 （酸化ケイ素）固形分濃度が 1 0 % で、重量平均分子量が 4 9 5 0 のものを調製した後、イオン交換樹脂（三菱化学社製 商品名ダイヤイオン S K 1 B, S A 2 0 A P）で脱塩したものを用いた。ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【 0 0 7 7 】

〔実施例 4〕

以下に述べるシリカゾル液 1 0 0 重量部に γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 0． 0 1 6 部を添加して透明コート層形成用塗布液を得ている以外は実施例 1 と同様に行い、金含有貴金属微粒子とメルカプト基を含んだ酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分としかつメルカプト基を含有するシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 4 に係る透明導電性基材を得た。ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

ここで、上記シリカゾル液は、メチルシリケート 5 1（コルコート社製商品名）を 1 9． 6 部、エタノール 5 7． 8 部、 1 % 硝酸水溶液 7． 9 部、純水 1 4． 7 部を用いて、 SiO_2 （酸化ケイ素）固形分濃度が 1 0 % で、重量平均分子量が 1 1 9 0 のものを調製し、最終的に、 SiO_2 固形分濃度が 0． 8 % となるようにイソプロピルアルコール（IPA）と n-ブタノール（NBA）の混合物（IPA/NBA = 3 / 1）により希釈して得ている。

【 0 0 7 9 】

〔実施例 5〕

実施例 1 における金含有貴金属微粒子のコロイド分散液の製造工程において、原料の調合条件を変えて得られた透明導電層形成用塗液（Ag : 0． 1 3 %、Au : 0． 2 7 %、水 : 1 0． 7 %、EA : 8 3． 9 %、DAA : 5． 0 %）を用いた以外は実施例 4 と同様に行い、金含有貴金属微粒子とメルカプト基を含んだ酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分としかつメルカプト基を含有するシリケート膜から成る透明コート層とで構成

された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 5 に係る透明導電性基材を得た。ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

〔実施例 6〕

シリカゾル液 1 0 0 重量部に γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン 0. 0 0 4 部を添加して透明コート層形成用塗布液を得た以外は実施例 4 と同様に行い、金含有貴金属微粒子とメルカプト基を含んだ酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分としかつメルカプト基を含有するシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 6 に係る透明導電性基材を得た。ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

〔実施例 7〕

実施例 1 における透明導電層形成用塗液 1 0 0 重量部にアクリル系高分子樹脂 0. 0 1 重量部を添加した以外は実施例 4 と同様に行い、金含有貴金属微粒子と高分子樹脂およびメルカプト基を含んだ酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分としかつメルカプト基を含有するシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 7 に係る透明導電性基材を得た。ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

〔実施例 8〕

実施例 4 のシリカゾル液 1 0 0 重量部に γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン 0. 0 1 6 部を添加して透明コート層形成用塗布液を得た以外は実施例 7 と同様に行い、金含有貴金属微粒子と高分子樹脂およびメルカプト基を含んだ酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分としかつメルカプト基を含有するシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 8 に係る透明導電性基材を得た。ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

〔実施例 9〕

実施例 4 のシリカゾル液 1 0 0 重量部に、3 - (2 - アセトキシエチルチオプロピル) ジメトキシメチルシラン 0 . 0 1 6 部を添加して透明コート層形成用塗布液を得た以外は実施例 7 と同様に行い、金含有貴金属微粒子と高分子樹脂およびスルフィド基を含んだ酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分としかつスルフィド基を含有するシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 9 に係る透明導電性基材を得た。ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【 0 0 8 4 】

〔実施例 1 0〕

実施例 4 のシリカゾル液 1 0 0 重量部にビス (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルファン 0 . 0 1 6 部を添加して透明コート層形成用塗布液を得た以外は実施例 7 と同様に行い、金含有貴金属微粒子と高分子樹脂およびポリスルフィド基を含んだ酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分としかつポリスルフィド基を含有するシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 1 0 に係る透明導電性基材を得た。ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【 0 0 8 5 】

〔実施例 1 1〕

実施例 1 における金含有貴金属微粒子のコロイド分散液の濃縮液に、エタノール (E A) 、 1 - ブタノール (N B A) 、 ジアセトンアルコール (D A A) を加えて透明導電層形成用塗液 (A g : 0 . 2 4 % 、 A u : 0 . 9 6 % 、 水 : 1 6 . 0 % 、 E A : 7 2 . 8 % 、 N B A : 5 . 0 % 、 D A A : 5 . 0 %) を調製し、この透明導電層形成用塗液を、4 0 ℃ に加熱されたガラス基板上に、スピンコート (1 2 0 r p m , 1 2 0 秒間) した以外は実施例 6 と同様に行い、金含有貴金属微粒子とメルカプト基を含んだ酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透

明導電層と、酸化ケイ素を主成分としかつメルカプト基を含有するシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、実施例 11 に係る透明導電性基材を得た。ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を以下の表 1 に示す。

【0086】

〔比較例 1〕

実施例 1 における透明コート層形成用塗布液に以下に述べるシリカゾル液を用いた以外は実施例 1 と同様に行い、金含有貴金属微粒子を含んだ酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、比較例 1 に係る透明導電性基材を得た。

【0087】

ここで、上記シリカゾル液は、メチルシリケート 51（コルコート社製商品名）を 19.6 部、エタノール 57.8 部、1%硝酸水溶液 7.9 部、純水 14.7 部を用いて、 SiO_2 （酸化ケイ素）固形分濃度が 10%で、重量平均分子量が 1920 のものを調製し、最終的に、 SiO_2 固形分濃度が 0.8%となるようにイソプロピルアルコール（IPA）とn-ブタノール（NBA）の混合物（IPA/NBA=3/1）により希釈して得ている。ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を表 1 に示す。

【0088】

〔比較例 2〕

透明コート層形成用塗布液として実施例 4 のシリカゾル液を用いた以外は実施例 7 と同様に行い、金含有貴金属微粒子と高分子樹脂を含んだ酸化ケイ素のバインダーマトリックスから成る透明導電層と、酸化ケイ素を主成分とするシリケート膜から成る透明コート層とで構成された透明 2 層膜付きのガラス基板、すなわち、比較例 2 に係る透明導電性基材を得た。ガラス基板上に形成された透明 2 層膜の膜特性を表 1 に示す。

【0089】

【表 1】

	微粒子 の種類	金含有量	透明コート層形成用塗布液				表面抵抗 (Ω/\square)	可視光線 透過率 (%)	透過率の 標準偏差 (注3)	ヘーズ値 (%)	ボトム反射率(%)/ ボトム波長(nm)
			バインダー	官能基含有化合物							
				官能基	7nコキシシリル基(注1)	配合比 (注2)					
実施例1	Ag-Au	80重量%	シリカゲル	-SH	-Si(OR) ₃	1/2.5	225	80.4	1.05	0.1	0.26/525
実施例2	Ag-Au	80重量%	シリカゲル	-SH	-Si(OR) ₃	1/9.7	215	80.4	1.12	0.1	0.29/535
実施例3	Ag-Au	80重量%	シリカゲル	-SH	-Si(OR) ₃	1/2.5	245	81.1	1.10	0.2	0.34/540
実施例4	Ag-Au	80重量%	シリカゲル	-SH	-Si(OR) ₃	1/50	209	80.8	1.26	0.1	0.18/535
実施例5	Ag-Au	68重量%	シリカゲル	-SH	-Si(OR) ₃	1/50	230	81.9	1.38	0.1	0.20/540
実施例6	Ag-Au	80重量%	シリカゲル	-SH	-Si(OR) ₃	1/200	221	82.3	1.34	0.1	0.28/545
実施例7	Ag-Au	80重量%	シリカゲル	-SH	-Si(OR) ₃	1/50	235	81.2	1.19	0.1	0.22/540
実施例8	Ag-Au	80重量%	シリカゲル	-SH	-SiR(OR) ₂	1/50	289	81.8	1.22	0	0.32/535
実施例9	Ag-Au	80重量%	シリカゲル	-S-	-Si(OR) ₃	1/50	293	81.5	1.40	0.1	0.21/530
実施例10	Ag-Au	80重量%	シリカゲル	-S ₄ -	-Si(OR) ₃	1/50	318	81.5	1.41	0.1	0.24/535
実施例11	Ag-Au	80重量%	シリカゲル	-SH	-Si(OR) ₃	1/200	33	51.4	2.51	0.1	0.87/490
比較例1	Ag-Au	80重量%	シリカゲル	-	-	-	230	80.3	1.25	0.1	0.27/545
比較例2	Ag-Au	80重量%	シリカゲル	-	-	-	241	81.3	1.15	0.1	0.31/540

注1：Rは、メチル基またはエチル基

注2：官能基含有化合物の重量部/酸化ケイ素バインダーの重量部

注3：可視光線波長域(380~780nm)の5nmおきの各波長における透明基板を含まない透明2層膜だけの透過率(%)に対する値である。

「耐候性試験 1」

実施例 1 ～ 3 に係る透明導電性基材と比較例 1 に係る透明導電性基材を、屋外の直射日光および雨水に晒された条件下に 3 ヶ月間放置し、透明基板（ガラス基板）上に設けた透明 2 層膜の表面抵抗値、膜の外観を調べた。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 0 】

【表 2】

	表面抵抗 (Ω/\square)		2 層膜外観
	初期値	3 ヶ月屋外放置後の値	
実施例 1	2 2 5	表面抵抗値変化なし。	変化なし。
実施例 2	2 1 5	表面抵抗値変化なし。	変化なし。
実施例 3	2 4 5	表面抵抗値変化なし。	変化なし。
比較例 1	2 3 0	3 8 5	変化なし。

「耐候性試験 2」

実施例 4 ～ 1 1 に係る透明導電性基材と比較例 2 に係る透明導電性基材を、紫外線照射加速試験機（アイ スーパー UV テスター、SUV-W131、岩崎電気株式会社製、紫外線照射強度： $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ）を用い、透明基板（ガラス基板）上に設けた透明 2 層膜の表面抵抗値、膜の外観を調べた。結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 1 】

【表 3】

	表面抵抗 (Ω/\square)		2 層膜外観
	初期値	紫外線積算照射量 1 5 0 K J / c m ² 後の値	
実施例 4	2 0 9	1 7 3	変化なし。
実施例 5	2 3 0	1 9 2	変化なし。
実施例 6	2 2 1	1 9 9	変化なし。
実施例 7	2 3 5	2 0 1	変化なし。
実施例 8	2 8 9	2 8 7	変化なし。
実施例 9	2 9 3	3 3 1	変化なし。
実施例 1 0	3 1 8	3 4 9	変化なし。
実施例 1 1	3 3	3 1	変化なし。
比較例 2	2 4 1	4 3 3	変化なし。

「膜強度試験」

実施例 1 ～ 3 に係る透明導電性基材と比較例 1 に係る透明導電性基材について消しゴム試験（荷重 1 k g 下、消しゴムで膜表面を 5 0 および 1 0 0 往復行い、擦傷を観察し評価。）を行ない、透明基板（ガラス基板）上に設けた透明 2 層膜の膜強度を調べた。結果を表 4 に示す。表 4 中、評価基準を、○：擦傷なし、△：やや擦傷あり、×：擦傷多い、とした。

【0 0 9 2】

【表 4】

	1 K g × 5 0 往復	1 K g × 1 0 0 往復
実施例 1	○	△
実施例 2	○	△
実施例 3	○	△
比較例 1	△	×

【評価基準】 ○：擦傷なし、△：やや擦傷あり、×：擦傷多い

「評 価」

(1) 表 1 に示された結果から明らかなように、各実施例に係る透明 2 層膜の表面抵抗 (Ω/\square) と透過率の標準偏差の値は、各比較例に係る透明 2 層膜の値と同様、非常に優れた特性を示している。また、図 2 に示された実施例 1 に係る

透明導電性基材の透過プロファイルから明らかなように、実施例 1 の透明導電性基材では非常にフラットな透過プロファイルが得られていることも確認される。更に、図 1 の反射プロファイルから明らかなように、実施例 1 に係る透明導電性基材では可視光線波長域において優れた反射特性を有していることも確認される。

(2) また、表 2 および表 3 に示された結果から明らかなように、比較例 1 と比較例 2 に係る透明 2 層膜においてはその表面抵抗が変化しているのに対し、各実施例に係る透明 2 層膜の表面抵抗はほとんど変化しておらず透明 2 層膜の耐候性も著しく改善されていることが確認される。

(3) さらに、表 4 に示された結果から明らかなように、比較例 1 に係る透明 2 層膜に比べて実施例 1 ～ 3 に係る透明 2 層膜の強度が改善されていることが確認される。

(4) 尚、各実施例並びに比較例においては、金属微粒子として金－銀 2 成分系微粒子（金含有貴金属微粒子）が適用されているが、この金含有貴金属微粒子に代えて金微粒子を適用した実験も行なっている。そして、金属微粒子として金微粒子を適用した場合も各実施例と同様の評価が得られていることを確認している。

【 0 0 9 3 】

【発明の効果】

請求項 1 ～ 5 記載の発明に係る透明導電性基材によれば、

透明 2 層膜の一方を構成する透明導電層が、平均粒径 1 ～ 1 0 0 n m の金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子と、メルカプト基（－SH）、スルフィド基（－S－）、ポリスルフィド基（－S_x－、 $X \geq 2$ ）から選択された少なくとも 1 種類の官能基を含むバインダーマトリックスとを主成分としているため、従来の透明導電性基材に較べて優れた膜強度と耐候性を有し、かつ、良好な導電性を有すると共に、優れた反射防止効果と透過光線プロファイルを有している。

【 0 0 9 4 】

また、請求項 6 ～ 8 記載の発明に係る透明導電性基材の製造方法によれば、

溶媒とこの溶媒に分散された平均粒径 1 ～ 1 0 0 n m の金微粒子若しくは金含有貴金属微粒子を主成分とする透明導電層形成用塗液を透明基板上に塗布し、次

いでメルカプト基 ($-SH$)、スルフィド基 ($-S-$)、ポリスルフィド基 ($-Sx-$ 、 $X \geq 2$) から選択された少なくとも 1 種類の官能基を有する官能基含有化合物とバインダーおよび溶媒を主成分とする透明コート層形成用塗布液を塗布した後、加熱処理しているため、請求項 1～5 に係る透明導電性基材を低コストでかつ簡便に製造できる効果を有している。

【0095】

また、請求項 10～12 記載の発明に係る透明コート層形成用塗布液によれば

溶媒、バインダー、および、メルカプト基 ($-SH$)、スルフィド基 ($-S-$)、ポリスルフィド基 ($-Sx-$ 、 $X \geq 2$) から選択された少なくとも 1 種類の官能基を有する官能基含有化合物を主成分とし、かつ、バインダーと上記官能基含有化合物の配合割合が、バインダー 100 重量部に対し官能基含有化合物 0.1～50 重量部に設定されているため、請求項 1～5 に係る透明導電性基材の製造に適用できる効果を有している。

【0096】

更に、請求項 13 記載の発明に係る表示装置によれば、

前面板として、請求項 1～5 の透明導電性基材がその透明 2 層膜側を外面にし、て組込まれているため、表示画面の表面反射が抑制されかつ高い電界シールド効果を具備している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

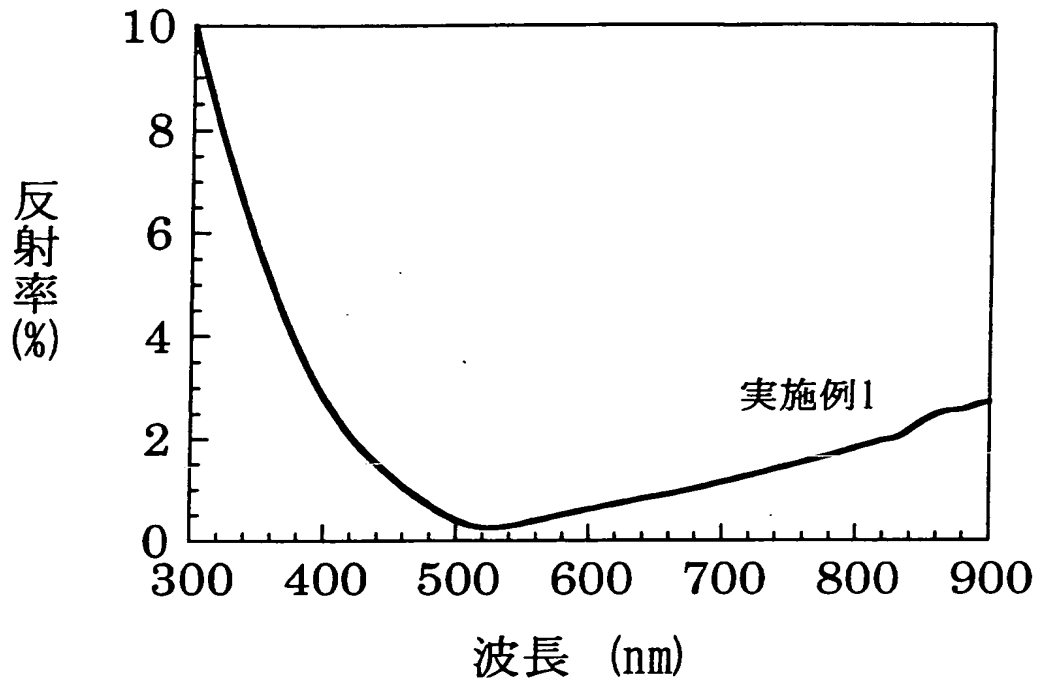
実施例 1 に係る透明導電性基材の反射プロファイルを示すグラフ図である。

【図 2】

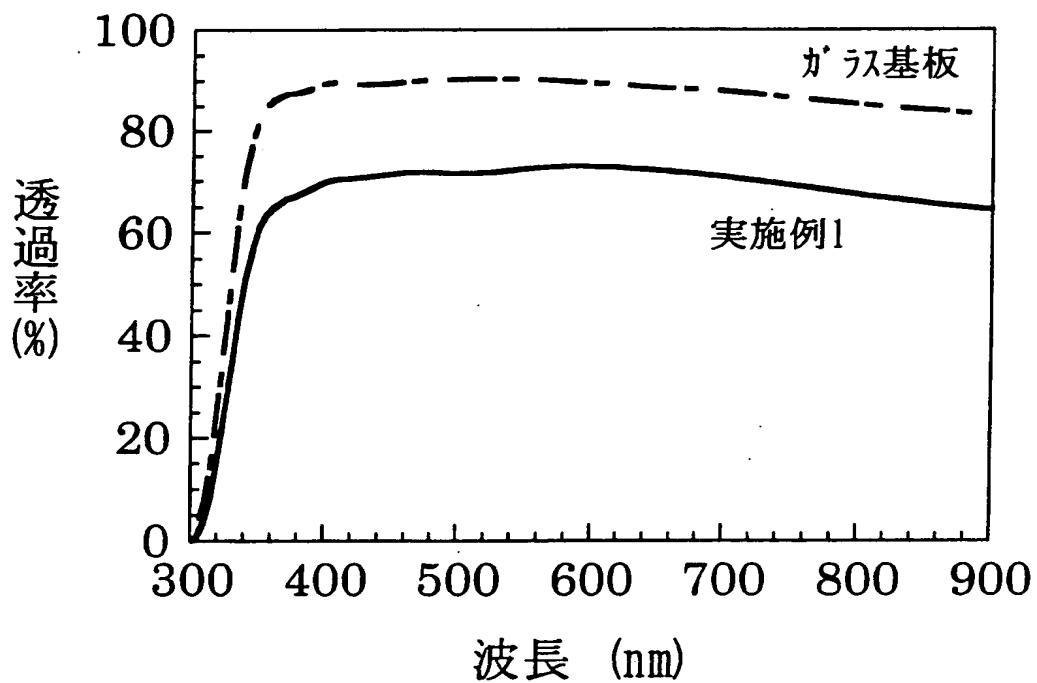
実施例 1 に係る透明導電性基材の透過プロファイルを示すグラフ図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 膜強度や耐候性、導電性等に優れ、しかも製造コストの低減が図れる透明導電性基材とその製造方法等を提供する。

【解決手段】 透明基板、およびこの透明基板上に順次形成された透明導電層と透明コート層とで構成された透明 2 層膜を備える透明導電性基材であって、上記透明導電層が、平均粒径 $1 \sim 100 \text{ nm}$ の金微粒子若しくは金を 5 重量%以上含有する金含有貴金属微粒子と、メルカプト基 ($-\text{SH}$)、スルフィド基 ($-\text{S}-$)、ポリスルフィド基 ($-\text{S}_x-$ 、 $X \geq 2$) から選択された少なくとも 1 種類の官能基を含むバインダーマトリックスとを主成分としていることを特徴とする。この透明導電性基材は CRT 等表示装置の前面板として利用される。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183303]

1. 変更年月日	1990年 8月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区新橋5丁目11番3号
氏 名	住友金属鉱山株式会社